

SÉRIE A. N° 115

N° D'ORDRE :

137

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Joseph BLONDEAU

Licencié ès sciences

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 mars 1924 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... *Président.*

JEAN PERRIN } *Examineurs.*

BLAISE }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1924

SÉRIE A. N° 115

N° D'ORDRE :

137

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Joseph BLONDEAU

Licencié ès sciences

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 mars 1924 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... *Président.*

JEAN PERRIN } *Examineurs.*

BLAISE }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

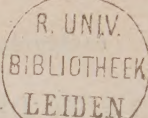
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1924

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen</i>	MOLLIARD, <i>Prof...</i>	Physiologie végétale.
<i>Doyen honoraire</i>	P. APPELL.	
	P. PUISEUX.	
<i>Profess. honoraires</i> ..	VÉLAIN.	
	BOUSSINESQ.	
	G. PRUVOT.	



	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
	CL. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
<i>Professeurs</i>	VESSIOT	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY	Physique.
	CHARLES PEREZ ...	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géologie appliquée et géolog. régionale.
	LESPIEAU	Théories chimiques.
	LEDUC	Physique théorique et phys. céleste.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie comparée.
	DANGEARD.....	Botanique.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	MAURAIN.....	Physique du Globe.
	WINTREBERT.....	Anatomie et physiologie comparées.
	DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	RÉMY PERRIER ...	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	BLAISE	Chimie organique.
	PÉCHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET.....	Physique.
	JULIA	Mathématiques générales.
	MAUGUIN.....	Minéralogie.
	BLARINGHEM.....	Botanique.
	MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.
<i>Secrétaire</i> ,.....	D. TOMBECK.	

A MON CHER MAITRE
M. LE PROFESSEUR HALLER
Membre de l'Institut

Hommage de profonde reconnaissance.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.



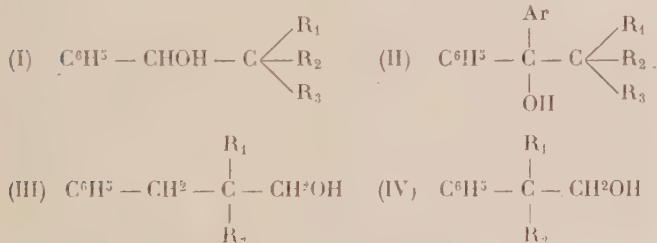
Digitized by the Internet Archive
in 2026

ETUDE DE QUELQUES TRANSPOSITIONS MOLECULAIRES

INTRODUCTION

La méthode d'alcoylation au moyen de l'amidure de sodium indiquée par M. A. Haller sur des cétones cycliques d'abord, puis par MM. A. Haller et Bauer sur des cétones aliphatiques et mixtes, a permis d'obtenir beaucoup de cétones et de nitriles et partant de nombreux alcools à chaînes très arborescentes.

C'est ainsi que M. A. Haller et ses élèves ont préparé des alcools dont les formules générales sont les suivantes :



On voit que ces alcools, n'ayant pas d'hydrogène disponible sur les carbones voisins de l'oxhydrile, ne peuvent se déshydrater qu'avec transposition moléculaire ou formation de composés triméthyléniques.

Les alcools de formule I, ont été obtenus par réduction des cétones correspondantes, préparées elles-mêmes par alcoylation de l'acétophénone ou de ses homologues ⁽¹⁾. L'étude de la déshydratation de quelques spécimens a été faite par

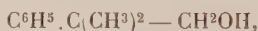
⁽¹⁾ MM. A. HALLER et BAUER, *C. R.*, t. CXLVIII, p. 70.

M. A. Haller en collaboration avec Mme Ramart ⁽¹⁾ et par Mlle J. Apolit ⁽²⁾.

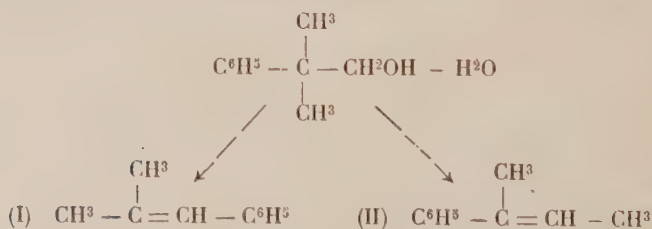
Certains alcools de formule II ont été obtenus par action des dérivés organomagnésiens mixtes sur les alcoylacétophénones. Leur déshydratation a été étudiée par Mme Ramart ⁽³⁾.

Les alcools de formule III ont été préparés par réduction des amides correspondantes que l'on obtient par coupure des benzylacétophénones au moyen de l'amidure de sodium ⁽⁴⁾. L'étude de leur déshydratation a été entreprise par M. A. Haller et Mme Ramart.

Enfin, les alcools de formule IV peuvent également être préparés par réduction des amides que l'on obtient par déshydratation des nitriles dérivant du cyanure de benzyle par double alcoylation. L'étude de la déshydratation catalytique du méthyl-2-phényl-2-propanol-1.



a été faite par M. A. Haller et Mme Ramart ⁽⁵⁾. Leurs travaux ont montré que la déshydratation se fait partie avec migration phénylique et partie avec migration méthylique. Les carbures obtenus par départ d'eau fournissent en effet, par oxydation chromique, l'un de l'acide benzoïque et de l'acétone, l'autre de l'acétophénone et de l'acide acétique, réaction qui leur assigne les formules respectives I et II.



⁽¹⁾ M. A. HALLER et Mme RAMART. *Bull. Soc. chim.* (4), 27, p. 731.

⁽²⁾ Mlle J. APOLIT, *C. R.*, t. CLXXII, p. 1493.

⁽³⁾ Mme RAMART LUCAS, *Ann. Chim. Phys.*, (8), t. XXX, pp. 349-432. Mme RAMART, *C. R.*, t. CLXXIII, p. 1182, *C. R.*, t. CLXXVI, p. 684.

⁽⁴⁾ MM. A. HALLER et BAUER, *C. R.*, t. CXLIX, p. 5.

⁽⁵⁾ M. A. HALLER et Mme RAMART, *C. R.*, t. CLXXIV (1922), p. 1211.

Nous nous sommes proposé dans ce travail de généraliser les résultats obtenus par MM. A. Haller et Bauer et Mme Ramart en étudiant la déshydratation de différents homologues du méthyl-2-phényl-2-butanol-1. Notre étude a porté sur l'éthyl-2-phényl-2-butanol-1, le méthyl-2-phényl-2-butanol-1 et le phényl-2-benzyl-2-butanol-1.

Dans une première partie nous étudierons la préparation des nitriles, ainsi que des amides et acides en dérivant, qui nous ont servi de matière première.

Dans la deuxième partie nous décrirons la réduction des amides qui donne des alcools et des amines.

La troisième partie sera consacrée à l'étude de la déshydratation des alcools et de l'oxydation des carbures obtenus.

Enfin, dans une quatrième partie nous nous occuperons de la réduction des nitriles, dérivés disubstitués du cyanure de benzyle, au moyen du sodium et de l'alcool absolu.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur A. Haller. Nous avons pu effectuer ces recherches, grâce à l'appui bienveillant et aux conseils éclairés de notre cher maître. Aussi, nous le prions de bien vouloir accepter, avec nos remerciements les plus vifs, le témoignage de notre profonde reconnaissance.

Nous remercions également Mme Ramart, chef de travaux à la Sorbonne, dont les bons conseils et l'aide bienveillante nous ont permis de mener ce travail à bonne fin.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION ET SAPONIFICATION DES NITRILES

CHAPITRE PREMIER

Préparation des nitriles.

Victor Meyer et ses élèves ont montré que, dans le cyanure de benzyle, les deux atomes d'hydrogène compris entre les groupements électronégatifs C^6H_5 et CN sont remplaçables par du sodium.

En faisant réagir sur les dérivés sodés ainsi obtenus des halogénures d'alcoyles, on peut remplacer successivement les deux atomes d'hydrogène par des radicaux alcooliques. Victor Meyer essaya d'abord comme agent de sodation, l'éthylate de sodium, mais il ne put de cette façon remplacer qu'un seul atome d'hydrogène⁽¹⁾. Il fit alors réagir le cyanure de benzyle ou ses dérivés monosubstitués sur des mélanges de soude sèche et d'halogénure d'alcoyles⁽²⁾. Il put ainsi obtenir des dérivés disubstitués.

Plus récemment MM. Bodroux et Taboury⁽³⁾ et d'autre part MM. A. Haller et Bauer⁽⁴⁾ en sodant le cyanure de benzyle au moyen de l'amidure de sodium réalisèrent beaucoup plus facilement ces mêmes substitutions.

Nous avons donc préparé les phénylacéto nitriles α substitués par cette dernière méthode.

(1) VICTOR MEYER, *Berichte*, 20, p. 534.

(2) JANSEN, *Lieb. Ann.* 250, p. 129. NEFRE, *Lieb. Ann.* 250, p. 140. ROSSOLIMO, *Berichte*, 22, p. 1233.

(3) BODROUX et TABOURY, *Comptes Rendus*, 150, p. 531.

(4) A. HALLER et BAUER, *Comptes rendus*, 155, p. 1581.

Nous ne décrivons que la préparation des composés qui n'avaient pas encore été signalés.

Méthyl-2-phényl-2-butane nitrile-1
ou méthyléthylecyanure de benzyle.



Pour préparer ce nitrile, on place dans un ballon, surmonté d'un bon réfrigérant et d'une ampoule à robinet, 44 g. (soit un peu plus d'une molécule) d'amidure de sodium finement pulvérisé et 400 cm³ d'éther anhydre.

Dans l'ampoule, on introduit 145 g. (une molécule) d'éthylcyanure de benzyle préparé par la méthode de MM. Bodroux et Taboury (¹). On fait tomber d'abord dans le ballon de 14 à 15 g. de ce réactif. On a soin d'agiter. Au bout de quelques instants une vive réaction se déclanche et l'ammoniac se dégage. La réaction étant devenue régulière, on fait arriver goutte à goutte, en agitant, le reste de l'éthylcyanure. Quand tout a été introduit, on porte à l'ébullition au bain-marie, pendant une heure, tout en continuant l'agitation, puis on laisse refroidir.

Le ballon contient alors une solution colorée en rouge-brun et une partie solide probablement formée d'un mélange de dérivé sodé et d'amidure n'ayant pas réagi. Le ballon étant maintenu dans l'eau glacée, on introduit dans celui-ci, goutte à goutte et en agitant, une molécule d'iodure de méthyle. La réaction très vive qui se produit est accompagnée d'un abondant dégagement d'ammoniac. On la termine par un chauffage d'une heure. On reprend alors par l'eau que l'on introduit dans le ballon avec précaution, car une partie importante de l'amidure a échappé à la réaction.

La solution éthérée est lavée à l'eau jusqu'à cessation d'alcalinité et séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après

(¹) BODROUX et TABOURY, *Comptes rendus*, 450, p. 532.

avoir chassé l'éther on chauffe le résidu jusqu'à commencement de distillation du produit, de façon à éliminer toute trace d'eau.

En raison de la quantité d'amidure de sodium non entrée en réaction et de la difficulté de séparer les deux homologues l'un de l'autre, il convient de recommencer la réaction avec une demi-molécule d'amidure et la quantité adéquate d'iodure de méthyle.

Il se forme toujours dans cette réaction une certaine quantité de méthylamine que l'on sépare au moyen d'un lavage à l'eau acidulée.

Après distillation à la pression ordinaire, on obtient 119 g. de produit passant de 237° à 243°. Le rendement est donc de 75 o/o de la théorie.

Après plusieurs rectifications notre nitrile bout à 119°-120° sous 15 mm. et à 239° (non corr.) à la pression ordinaire.

C'est un liquide incolore, d'odeur plutôt désagréable.

Analyse :

Subst. :	0,2624,	CO ² :	0,7963,	H ² O :	0,1918
Trouvé :	C = 82,77	H =	8,17 o/o		
Calculé pour C ¹¹ H ¹³ N :	C = 83,01	H =	8,17 »		

Phényl-2-benzyl-2-butane nitrile-1
ou éthylbenzylcyanure de benzyle



On prépare ce composé en suivant les mêmes prescriptions que celles relatives au méthyl-2-phényl-2-butane nitrile.

On fait agir, par exemple, 126 g. de chlorure de benzyle sur 145 g. d'éthylcyanure de benzyle sodé au sein de l'éther anhydre. La réaction est très violente et l'on doit refroidir avec de la glace.

La distillation dans le vide donne, après le chlorure de benzyle et l'éthylcyanure de benzyle n'ayant pas réagi, une fraction de 147 g. passant de 210° à 225° sous 32 mm. Cette

portion, rectifiée, fournit, avec un rendement de 63 o/o par rapport à la théorie, l'éthylbenzylcyanure de benzyle pur.

Ce corps est un liquide très visqueux, bouillant à 201° non corr. sous 17 mm.

Analyse :

Subst. :	0,2196	CO ² :	0,6964	H ² O :	0,1460
Trouvé :		C =	86,5	H =	7,4 o/o
Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁷ N :			86,8		7,2 »

CHAPITRE II

Saponification des nitriles

SAPONIFICATION DU MÉTHYLÉTHYLCYANURE DE BENZYLE

I. *Par la potasse.* — Nous avons d'abord employé la méthode que MM. Bodroux et Taboury ont utilisée pour saponifier le diéthylcyanure de benzyle ⁽¹⁾.

Pour cela nous avons placé, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, 60 g. de méthyléthylcyanure de benzyle, 48 g. de potasse caustique en morceaux et 120 g. d'alcool amylique. Par chauffage à la température d'ébullition, ce mélange est devenu homogène; nous l'avons maintenu à cette température pendant six heures. Après refroidissement le contenu du ballon a été repris par l'éther, et lavé plusieurs fois avec de l'eau. La solution aqueuse alcaline, acidifiée par l'acide sulfurique et abandonnée à elle-même, a fourni spontanément de beaux cristaux d'acide méthyléthylphénylacétique. La liqueur étherée nous a, d'autre part, fourni par évaporation 10 g. de méthyléthylphénylacétamide (soit 15 o/o)

(1) BODROUX et TABOURY, *B. Soc. Chim.*, 7, p. 670.

et a laissé comme résidu une certaine quantité de nitrile non saponifiée.

Espérant diminuer la quantité d'acide formée, nous avons, dans une deuxième opération, chauffé seulement pendant une heure et demie.

Dans ces conditions, il ne s'est, en effet, pas formé d'acide en quantité appréciable, mais le rendement en amide n'a atteint que 12 o/o.

Nous avons également essayé de saponifier notre nitrile par la potasse au sein de l'alcool éthylique.

Un mélange de 10 g. de nitrile, 15 g. de potasse en morceaux et 60 g. d'alcool a été chauffé à l'ébullition pendant 8 heures.

Quoique le rendement en amide se soit élevé cette fois à 25 o/o, il est toujours insuffisant

Cela tient à ce que l'action de la potasse sur le nitrile ne s'arrête pas au terme amide, mais tend vers le terme acide, si la température est assez élevée et le temps de chauffage assez prolongé.

On voit ainsi que la méthyléthylphénylacétamide se distingue de la diéthylphénylacétamide que nous avons dû préparer comme matière première ; celle-ci, en effet, n'est pratiquement pas saponifiable par la potasse et l'alcool amylique⁽¹⁾. Nous verrons plus loin qu'il en est de même pour l'éthylphénylbenzylacétamide.

II. *Par l'acide sulfurique.* — La méthode d'hydratation des nitriles indiquée par Bouveault ⁽²⁾ nous a donné la méthyléthylphénylacétamide avec de bien meilleurs rendements.

On place dans un ballon 100 g. d'acide sulfurique à 85 o/o et 10 g. de nitrile. On chauffe à 100° jusqu'à disparition du liquide surnageant la solution sulfurique, soit pendant deux

⁽¹⁾ BODROUX et TABOURY, *B. Soc. Chim.*, 7, p. 670.

⁽²⁾ BOUVEAULT, *B. Soc. Chim.*, 9, p. 370, 1893.

2 heures environ. Ensuite, on étend d'eau, épuise à l'éther et lave la solution étherée à la soude et à l'eau.

La solution alcaline sursaturée par l'acide sulfurique ne donne que des traces d'acide.

La solution étherée fournit la méthyléthylphénylacétamide avec un rendement de 75 o/o.

Méthyl-2-phényl-2-butanoylamide-1
ou méthyléthylphénylacétamide



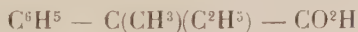
Après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole, cette amide forme de petites aiguilles fondant à 74°.

Elle est très soluble dans l'éther, l'alcool éthylique, le benzène, l'acétate d'éthyle, un peu moins soluble dans l'éther de pétrole.

Analyse :

Subst. :	0,1906	CO ² :	0,5219	H ² O :	0,1496
Trouvé :		C =	74,68	H =	8,78 o/o
Calculé pour C ¹¹ H ¹³ ON :			74,57		8,47 »

Acide méthyl-2-phényl-2-butanoïque-1
ou acide méthyléthylphénylacétique



Purifié par cristallisations dans l'alcool dilué, cet acide forme de petits cristaux incolores fondant à 60°.

Il est très soluble dans la plupart des solvants organiques (éther, alcool éthylique, benzène, acétate d'éthyle) il est un peu moins soluble dans l'éther de pétrole.

Analyse :

Subst. :	0,2171	CO ² :	5889	H ² O :	0,1536
Trouvé :		C =	73,98	H =	7,91 o/o
Calculé pour C ¹¹ H ¹³ O ² :			74,15		7,86 »

Sel de sodium : $C^6H^5 - C(CH^3)(C^2H^5)CO^2Na$.

On l'obtient en chauffant au bain-marie une solution de carbonate de soude avec un léger excès d'acide méthyléthylphénylacétique. Après refroidissement on filtre pour séparer l'excès d'acide et la solution aqueuse est concentrée au bain-marie.

Le sel de sodium ne cristallise pas. Par évaporation à sec on l'obtient sous forme de poudre amorphe déliquescente.

Analyse :

Subst. :	0,2677	SO^2Na^2 :	0,0982
Trouvé :		Na =	11,89 o/o
Calculé pour $C^{11}H^{13}O^2Na$:			11,50 »

Ether méthylique : $C^6H^5 - C(CH^3)(C^2H^5)COOCH^3$.

On peut obtenir ce corps en saturant par un courant d'acide chlorhydrique sec une solution de 10 g. d'acide méthyléthylphénylacétique dans 20 g. d'alcool méthylique. On abandonne le mélange pendant deux jours dans un ballon bien bouché. On chasse alors l'excès d'alcool, reprend par l'éther et lave plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution diluée de carbonate de soude. On sèche ensuite la solution éthérée sur du sulfate de soude, chasse l'éther et distille le résidu sous pression réduite.

Le méthyl-2-phényl-2-butanoate de méthyle ou méthyléthylphénylacétate de méthyle que l'on obtient ainsi, est un liquide incolore et à odeur faible.

Il distille à 120° sous 16 mm.

Analyse :

Subst. :	0,2061	CO^2 :	0,5677	H^2O :	0,1556
Trouvé :		C =	75,12	H =	8,41 o/o
Calculé pour $C^{12}H^{16}O^2$:			75,00		8,33 »

Ether éthylique : $C^6H^5 - C(CH^3)(C^2H^5)COOC^2H^5$

On le prépare de la même façon que l'éther méthylique en employant l'alcool éthylique absolu.

C'est un liquide incolore, peu odorant, bouillant à 124°-125°, sous 14 mm.

Analyse :

Subst. :	0,1615	CO ² :	0,4467	H ² O :	0,1262
Trouvé :		C =	75,44	H =	8,74 o/o
Calculé pour C ¹³ H ¹⁸ O ² :			75,72		8,75 »

HYDRATATION DE L'ÉTHYLBENZYL CYANURE DE BENZYLE
EN AMIDE

I. *Par l'acide sulfurique.* — On chauffe à 100° pendant 12 heures 100 g. d'éthylbenzylcyanure de benzyle et un litre d'acide sulfurique à 85 o/o. A la fin de l'opération le contenu du ballon n'est pas encore homogène. On extrait l'amide de la manière indiquée pour la diéthylphénylacétamide.

On obtient 70 g. d'amide et il ne se forme pas d'acide en quantité appréciable.

Ce procédé de saponification est peu pratique, car il oblige à manipuler de grandes quantités d'acide sulfurique et donne un produit souillé de résines. Il est préférable de saponifier le nitrile au moyen de la potasse.

II. *Par la potasse et l'alcool amylique.* — On introduit dans un ballon 410 g. d'alcool amylique, 170 g. de potasse caustique en morceaux et 208 g. de nitrile. On chauffe à l'ébullition : le mélange devient homogène. Après 12 heures de chauffage on reprend par l'eau et l'éther et on sépare par filtration l'amide insoluble.

La partie liquide donne par décantation une solution aqueuse alcaline et une liqueur étherée. Par distillation on chasse de cette dernière l'éther et la majeure partie de l'alcool amylique. On obtient par refroidissement le reste de l'éthylphénylbenzylacétamide (en tout 167 g.).

La distillation de la liqueur mère de la cristallisation permet de récupérer 40 g. de nitrile.

D'autre part, les eaux alcalines traitées par l'acide sulfurique donnent environ 1 g. d'acide éthylphénylbenzylacétique.

Phényl-2-benzyl-2-butanoylamide-1
ou éthylphénylbenzylacétamide.



Cette amide forme de petits prismes incolores fondant à 119°.

Elle est assez soluble dans l'acétate d'éthyle, plus soluble dans l'alcool éthylique, l'éther, le benzène.

Analyse :

Subst :	0,2036	CO ² :	0,5985	H ² O :	0,1387
Trouvé :		C =	80,17	H =	7,62 o/o
Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁹ ON :			80,63		7,51 »

Acide phényl-2-benzyl-2 butanoïque-1
ou acide éthylphénylbenzylacétique.



Préparation. — On a vu plus haut que la saponification de l'éthylbenzylcyanure de benzyle ne donnait que de petites quantités d'acide éthylphénylbenzylacétique. Dans le but de nous procurer davantage de cet acide pour pouvoir en préparer des sels, nous avons saponifié en tube scellé l'amide correspondante.

On met en présence 20 g. d'acide acétique saturé d'acide chlorhydrique gazeux, 5 g. d'amide et 1-2 cm³ d'eau (un peu plus que la quantité théorique). On chauffe 24 heures à 180°. On reprend le contenu du tube par l'éther et on agite avec de l'eau. La partie étherée est ensuite reprise plusieurs fois par une solution diluée de carbonate de soude. Les solutions alcalines réunies et acidifiées par l'acide sulfurique donnent

un précipité d'acide éthylphénylbenzylacétique. On l'essore et on le purifie par cristallisation dans l'alcool chaud. ~

Le rendement est théorique.

L'acide éthylphénylbenzylacétique donne, par cristallisation dans l'alcool, de petits prismes incolores fondant à 140°.

Il est peu soluble dans l'éther et l'acétate d'éthyle, très peu soluble dans l'alcool éthylique et le benzène.

Analyse :

Subst. : 0,1731	CO ² : 0,5086	H ² O : 0,1101
Trouvé :	C = 80,13	H = 7,11 0/0
Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ O ² :	80,31	7,08 »

Phényl-2-benzyl-2 butanoate de sodium
ou éthylphénylbenzylacétate de sodium.



On le prépare de la même manière que le sel de sodium de l'acide méthyléthylphénylacétique.

Le sel hydraté, qui est instable, forme des aiguilles microscopiques, incolores.

Analyse du sel anhydre :

Subst. : 0,5656	SO ³ Na ² : 0,1488
Trouvé :	Na = 8,53 0/0
Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁷ O ² Na :	8,33 »

ÉTHÉRIFICATION DE L'ACIDE ÉTHYLPHÉNYLBENZYLACÉTIQUE

Nous n'avons rien obtenu en essayant d'éthérifier l'acide éthylphénylbenzylacétique par saturation, au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux, de ses solutions dans les alcools méthylique ou éthylique.

L'acide diéthylphénylacétique ne nous a pas donné de

meilleurs résultats lorsque nous avons voulu l'éthérifier par la même méthode.

Nous avons vu que l'acide méthyléthylphénylacétique se laisse au contraire facilement éthérifier par l'acide chlorhydrique. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus dans la saponification, par la potasse, des différents nitriles que nous avons étudiés. Le méthyléthylcyanure de benzyle donne facilement l'acide correspondant tandis que le diéthyl et l'éthylbenzylcyanure de benzyle ne le donnent que très difficilement.

Phényl-2-benzyl-2-butanoate de méthyle
ou éthylphénylbenzylacétate de méthyle



On peut préparer cet éther en passant par le chlorure d'acide.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on place 7 g. d'acide et l'on introduit 7 g. de chlorure de thionyle (environ une fois et demie la quantité théorique). On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement gazeux. L'excès de chlorure de thionyle est alors chassé sous pression réduite.

Le résidu est placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et l'on introduit, par celui-ci, cinq fois la quantité théorique d'alcool méthylique et trois fois environ la quantité théorique de pyridine. Pour finir, on chauffe à l'ébullition pendant deux heures.

On reprend par l'éther, lave plusieurs fois à l'acide sulfurique dilué pour éliminer la pyridine, puis avec une solution de carbonate de soude pour neutraliser l'acide non éthérifié et finalement avec de l'eau. On sèche la solution éthérée sur du sulfate de soude, chasse l'éther, et le résidu ne cristallisant pas, on le distille sous pression réduite.

L'éthylphénylbenzylacétate de méthyle distille à 196°-197° sous 16 mm. en se décomposant légèrement.

On obtient 5 g. de cet éther qui, abandonné à lui-même, se prend en masse au bout de quelque temps et donne des cristaux fondant à 61° .

Analyse :

Subst. :	0,2161	CO ² :	0,6377	H ² O :	0,1390
Trouvé :		C =	80,26	H =	7,20 o/o
Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰ O ² :			80,59		7,46 »

DEUXIÈME PARTIE

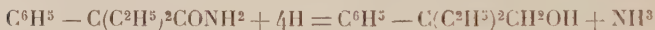
RÉDUCTION DES AMIDES

CHAPITRE PREMIER

Réduction de l'éthyl-2-phényl-2-butanoylamide.



Nous avons effectué cette réduction par la méthode employée par Bouveault et Blanc ⁽¹⁾ pour la réduction des amides. On dissout par exemple 35 g. d'amide dans 100 g. d'alcool absolu. D'autre part on place dans un grand ballon, surmonté d'un bon réfrigérant, 50 g. de sodium, soit environ trois fois la quantité théorique pour la réaction :



On verse la solution alcoolique sur le sodium le plus rapidement possible. Quand la réaction se calme on ajoute par le réfrigérant une petite quantité d'alcool absolu et l'on agite. Lorsque l'attaque se ralentit, on chauffe au moyen d'un bain d'huile ou d'un bain métallique, en continuant d'agiter. On répète cette addition d'alcool jusqu'à disparition complète du métal.

A ce moment, on ajoute une quantité d'eau suffisante pour dissoudre l'éthylate. On chasse par distillation avec une colonne la majeure partie de l'alcool.

On étend d'eau le résidu et on l'épuise plusieurs fois à l'éther. La solution aqueuse alcaline traitée par l'acide sulfurique ne donne que des traces d'acide non réduit.

On reprend la solution étherée par l'acide sulfurique dilué

⁽¹⁾ BOUVEAULT et BLANC, *C. R.*, 138, p. 148 (1904).

pour extraire l'amine formée dans la réaction. D'autre part, on distille sur un peu d'acide sulfurique l'alcool éthylique précédemment récupéré, pour retenir l'amine ayant pu être entraînée. Les solutions acides ainsi obtenues sont réunies et mises de côté en vue d'en extraire l'éthyl-2-phényl-2-butanol-amine.

Finalement on fait sécher la solution éthérée sur du sulfate de sodium, chasse l'éther et distille le résidu sous pression réduite.

On sépare une première portion passant de 137° à 150° sous 13 mm., qui est constituée principalement par de l'éthyl-2-phényl-2-butanol-1. De l'amide non réduite distille ensuite.

L'alcool est rectifié plusieurs fois, il distille alors à 136°-137° sous 13 mm.

Le rendement en alcool est de 45 à 50 o/o suivant les opérations.

Ethyl-2-phényl-2-butanol-1

ou alcool diéthylphényléthylique primaire



C'est un liquide incolore, visqueux, à odeur faible, bouillant à 136°-137° sous 13 mm. et 260°-261° n. cor. à la pression ordinaire.

Analyse :

Subst. :	0,2155	CO ² :	0,6348	H ² O :	0,1972
Trouvé :		C =	80,8	H =	10,10/0
Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O :			80,9		10,1 »



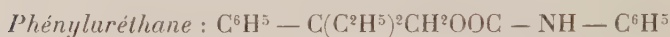
On le prépare en traitant un mélange de 5 g. 4 d'éthyl-2-phényl-2-butanol-1 et de 7 g. de pyridine (trois fois environ la quantité théorique) par 4 g. 2 de chlorure de benzoyle (quantité théorique). Une réaction très vive se produit, quand

elle s'est calmée on chauffe au bain-marie pendant une heure.

Après un traitement approprié on obtient le benzoate distillant à 210° sous 18 mm. C'est un liquide très visqueux.

Analyse :

Subst. :	0,2043	CO ² :	0,6047	H ² O :	0,1449
Trouvé :		C =	80,72	H =	7,93 o/o
Calculé pour C ¹⁹ H ²² O ² :			80,85		7,80



On la prépare en mélangeant les quantités théoriques d'éthyl-2-phényl-2-butanol-1 et d'isocyanate de phényle. Il se forme un produit visqueux qui, abandonné à lui-même, cristallise au bout de quelques jours.

On reprend par l'éther de pétrole, filtre et fait évaporer le filtrat.

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool dilué, la phényluréthane se présente sous la forme de fines aiguilles fondant à 70°.

Elle est très soluble dans la plupart des solvants organiques.

Analyse :

Subst. :	0,1705	CO ² :	0,4822	H ² O :	0,1205
Trouvé :		C =	77,13	H =	7,96 o/o
Calculé pour C ¹⁹ H ²³ O ² N :			76,76		7,74

Ethyl-2-phényl-2-butanamine-1



Isolée et purifiée par les moyens ordinaires, l'éthyl-2-phényl-2-butanamine distille à 137°-139° sous 23 mm. C'est un liquide incolore, d'odeur plutôt agréable, absorbant rapidement l'acide carbonique de l'air. Comme on le verra dans la suite, la même base peut être préparée par réduction du nitrile.

Chlorhydrate : $C^6H^5 - C(C^2H^5)^2CH^2NH^2$, HCl.

Par évaporation de sa solution aqueuse ce chlorhydrate ne cristallise pas, mais se prend en masse gélatineuse. On peut l'obtenir cristallisé en précipitant de sa solution étherée l'amine, au moyen d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Le produit obtenu est une poudre amorphe que l'on fait cristalliser dans l'alcool absolu ou dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole.

Analyse :

Subst. :	0,2150	$NO^3Ag\ N/10$:	9 cm ³ 95
Trouvé :		Cl =	16,41 o/o
Calculé pour $C^{12}H^{20}NCl$:			16,60

Chloroplatinate

$PtCl^4, 2HCl + 2^1C^6H^5 - C(C^2H^5)^2CH^2NH^2]$.

On l'obtient en traitant une solution d'acide chloroplatinique par un léger excès de chlorhydrate d'éthyl-2-phényl-2-butanamine-1.

C'est une poudre jaune orangé.

Analyse :

Subst. :	0,2225	Pt :	0,6559
Trouvé :		Pt =	25,12 o/o
Calculé pour $C^{12}H^{10}N^2PtCl^6$:			25,42

CHAPITRE II

Réduction de la méthyl-2-phényl-2-butanoylamide.

L'opération se fait suivant la méthode indiquée pour la réduction de l'éthyl-2-phényl-2-butanoylamide.

La distillation du produit neutre donne une fraction passant de 136° à 152° sous 20 mm., elle est constituée par du

méthyl-2-phényl-2-butanol-1 impur. L'amide non réduite distille ensuite. L'alcool est purifié par de nouvelles distillations. On obtient ce corps avec un rendement de 55 o/o par rapport à la théorie.

Méthyl-2-phényl 2-butanol-1

ou alcool méthyléthylphényléthylique primaire



C'est un liquide visqueux, d'odeur faible, bouillant à 138° sous 23 mm. et à 246° n. cor. à la pression ordinaire.

Analyse :

Subst. :	0,1901	CO ² :	0,5615	H ² O :	0,1693
Trouvé :		C =	80,56	H =	9,96 o/o
Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶ O :			80,48		9,76

Dérivé benzoylé : C⁶H⁵ - C(CH³)(C²H⁵)CH²OOC - C⁶H⁵.

On le prépare de la même façon que le dérivé benzoylé de l'éthyl-2-phényl-2-butanol-1.

Il distille à 202°-204° sous 12 mm. et forme de gros cristaux fondant à 46°. Il est très soluble dans le benzène, l'éther, l'éther de pétrole, un peu moins soluble dans l'alcool.

Analyse :

Subst. :	0,1950	CO ² :	0,5758	H ² O :	0,1342
Trouvé :		C =	80,53	H =	7,69 o/o
Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰ O ² :			80,59		7,46

Phényluréthane

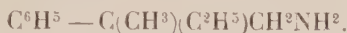


On obtient ce corps par action de l'isocyanate de phényle sur l'alcool, il se présente sous la forme d'une masse très visqueuse.

Analyse :

Subst. :	0,2289	CO ² :	0,6379	H ² O :	0,1489
Trouvé :		C =	76,00	H =	7,28 o/o
Calculé pour C ¹⁸ H ²¹ O ² N :			76,32		7,42

Méthyl-2-phényl-2-butanamine-1
ou méthyléthylphényl 2.2.2. éthylamine



Cette amine se forme dans la réduction de la méthyl-2-phényl-2-butanoylamide. On l'isole de la même manière que l'éthyl-2-phényl-2-butanamine.

160 g. d'amide ont donné 4 g. d'amine. Le rendement est donc de 2,5 o/o.

Nous verrons plus loin que cette amine se produit également en très petite quantité dans la réduction du nitrile correspondant. La méthyl-2-phényl-2-butanamine distille à 112°-113° sous 11 mm. C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, absorbant rapidement l'acide carbonique de l'air.

Chlorhydrate : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C}(\text{CH}^3)(\text{C}^2\text{H}^5)\text{CH}^2\text{NH}^2$, HCl.

On obtient ce chlorhydrate de la même façon que celui de l'éthyl-2-phényl-2-butanamine.

Il forme de petits cristaux, incolores, très solubles dans l'eau, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique, solubles dans l'acétate d'éthyle, insolubles dans l'éther.

Analyse :

Subst. :	0,1513	NO ³ Ag N/10 :	7 cm ³ 65
Trouvé :		Cl =	17,93 o/o
Calculé pour C ¹¹ H ¹⁸ NCl :			17,77

Chloroplatinate

On le prépare comme celui de l'éthyl-2-phényl-2-butanamine.

C'est une poudre jaune orangé.

Analyse :

Subst. :	0,1694	Pt :	0,0445
Trouvé :		Pt =	26,27
Calculé pour $C^{22}H^{36}N^2PtCl^6$:			26,39

CHAPITRE III

Réduction de la phényl-2-benzyl 2-butanoylamide.

On effectue cette opération de la manière indiquée pour la réduction de l'éthyl-2-phényl-2 butanoylamide.

La distillation de la partie neutre donne un produit passant de 205° à 220° sous 22 mm. Ce corps rectifié bout à 211° sous 17 mm., c'est le phényl-2-benzyl-2-butanol-1. Le rendement en alcool s'élève à 80 o/o par rapport à la théorie.

Phényl-2-benzyl-2-butanol-1

ou alcool éthylphénylbenzyléthylique primaire



Cet alcool est un liquide extrêmement visqueux bouillant à 211° sous 17 mm. et se décomposant quand on le distille à la pression ordinaire.

Analyse :

Subst. :	0,1762	CO ² :	0,5517	H ² O :	0,1288
Trouvé :		C =	85,39	H =	8,18 o/o
Calculé pour $C^{17}H^{20}O$:			85,00		8,33

Dérivé benzoylé



On le prépare suivant le même mode opératoire que ses homologues précédemment décrits. Il se présente sous la

forme d'une masse visqueuse, miscible aux solvants organiques usuels.

Analyse :

Subst. :	0,2224	CO ² :	0,6807	H ² O :	0,1404
Trouvé :		C =	83,48	H =	7,06 o/o
Calculé pour C ²⁴ H ²⁴ O ² :			83,72		6,97

Phényluréthane



Ce corps se forme par action de l'isocyanate de phényle sur le phényl-2-benzyl-2-butanol-1.

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu, cette phényluréthane forme de fines aiguilles fondant à 117°.

Analyse :

Subst. :	0,1925	CO ² :	0,5629	H ² O :	0,1221
Trouvé :		C =	89,75	H =	7,09
Calculé pour C ²⁴ H ²⁵ O ² N :			80,22		6,97

Oxydation du phényl-2-benzyl-2-butanol-1.

Nous avons oxydé cet alcool en solution acétique par la quantité d'acide chromique nécessaire pour fixer un atome d'oxygène. Le produit de la réaction a été repris par l'éther, et lavé à l'eau, puis par une solution de carbonate de soude. La solution alcaline nous a donné des traces d'acide phényl-2-benzyl-2-butanoïque caractérisé par son point de fusion : 140°. Le produit neutre a été traité par le chlorhydrate de semicarbazide. Nous avons ainsi obtenu une semicarbazone fondant à 175° qui est probablement celle du phényl-2-benzyl-2-butanal. En tout cas les analyses montrent que cette semicarbazone est celle d'un aldéhyde ou d'une cétone ayant même nombre d'atomes de carbone que l'alcool ayant servi de matière première.

Analyses :

Dosage de C et H :

Subst. :	0,1731	CO ² :	0,4668	H ² O :	0,1144
Trouvé :		C =	73,55	H =	7,39 0 0
Calculé pour C ¹⁸ H ²¹ ON ³ :			73,21		7,12 »

Dosage de l'Azote :

Subst. :	0,2128	V =	26 cm ³ 8	H =	763 mm.	t =	18°
		Trouvé :		N =	14,66 0/0		
Calculé pour C ¹⁸ H ²¹ ON ³ :					14,23 »		

Phényl-2-benzyl-2-butanamine-1

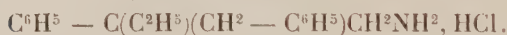
ou éthylphénylbenzyléthylamine



La réduction de 356 g. de phényl-2-benzyl-2-butanoylamide nous a donné, en même temps que l'alcool correspondant, 13 g. d'amine (soit un rendement de 4 0/0).

La phényl-2-benzyl-2-butanamine est un liquide incolore bouillant à 193° sous 10 mm., absorbant rapidement l'anhydride carbonique de l'air.

Nous avons également obtenu cette amine dans la réduction de l'éthylbenzylecyanure de benzyle, nous en parlerons à la fin de ce travail.

Chlorhydrate

On l'obtient de la même manière que ses homologues précédemment décrits.

Après cristallisation, dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole, il forme des cristaux très solubles dans l'eau, solubles dans les alcools méthylique et éthylique, légèrement solubles dans l'acétate d'éthyle, insolubles dans l'éther :

Analyse :

Subst. :	0,2370	NO ³ Ag N/10 :	8 cm ³ 3
Trouvé :		Cl =	12,42 0/0
Calculé pour C ¹⁷ H ²² NCl :			12,86 »

Chloroplatinate

On le prépare comme les chloroplatinates des amines précédemment étudiées. C'est une poudre jaune orangé.

Analyse :

Subst. :	0,2571	Pt :	0,0557
Trouvé :		Pt =	21,67 o/o
Calculé pour $\text{C}^{36}\text{H}^{44}\text{NPtCl}_6$:		21,87	»

Acétate

Pour le préparer, on ajoute un léger excès d'acide acétique cristallisable à une solution de l'amine dans l'éther anhydre.

Cet acétate forme de petits cristaux, fusibles à 85°, très solubles dans l'eau, l'alcool, le benzène, moins solubles dans l'éther et l'éther de pétrole.

Analyse :

Subst. :	0,1529	CO ² :	0,4241	H ² O :	0,1140
Trouvé :		C =	75,65	H =	8,34 o/o
Calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{25}\text{O}^2\text{N}$:		76,25		8,36	»

TROISIÈME PARTIE

DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS ⁽¹⁾

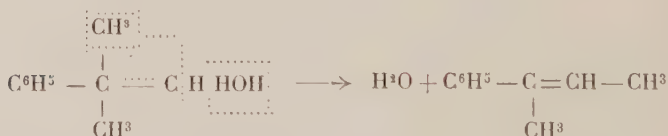
M. A. Haller et Mme Ramart ⁽²⁾ ont étudié la déshydratation catalytique du méthyl-2-phényl-2-propanol-1.



Ils ont montré qu'il se produisait, dans ces conditions, une migration du radical *phényle*. La réaction principale peut se traduire de la façon suivante :



Le radical méthyle migrait également en très faible partie ⁽³⁾. Cette réaction secondaire s'effectuait vraisemblablement de la façon suivante :



Nous verrons par la suite que les homologues supérieurs subissent les mêmes transpositions quand on les déshydrate catalytiquement.

(1) Cette partie de notre travail a été publiée en collaboration avec Mme RAMART, dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CLXXVI (1923), p. 1320.

(2) M. A. HALLER et Mme RAMART, *C. R.*, t. CLXXIV (1922), p. 1211.

(3) Lorsque l'on déshydrate le méthyl-2-phényl-2-propanol-1, en passant par l'intermédiaire du chlorure auquel on enlève HCl en milieu alcalin, c'est au contraire cette migration qui est la principale (MM. A. HALLER et BAUER, *C. R.*, t. CLV, p. 1581).

CHAPITRE PREMIER

Déshydratation de l'éthyl-2-phényl-2-butanol-1

Nous avons déshydraté l'éthyl-2-phényl-2-butanol-1 par passage de ses vapeurs sur la terre d'infusoires chauffée au rouge naissant.

L'appareil utilisé à cet effet est constitué par un tube à combustion rempli d'agglomérés de terre d'infusoires, et chauffé au rouge naissant au moyen d'une petite grille à analyse. Un ballon à distiller est adapté à l'extrémité antérieure du tube, tandis qu'à l'autre bout se trouve un dispositif de condensation convenable.

L'alcool à déshydrater est placé dans le ballon à distiller. On porte le tube catalyseur au rouge naissant et l'on distille l'alcool à raison de deux gouttes environ par seconde.

Le produit de la réaction est repris par l'éther, la solution étherée est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. L'éther est ensuite chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

55 g. d'alcool donnent ainsi des produits de tête passant avant 102° sous 21 mm. et, de 102° à 115° sous la même pression, une portion de 42 g., constituée par du carbure. Celui-ci a une odeur désagréable probablement due à des produits de pyrogénéation. Rectifié plusieurs fois, et finalement distillé sur du sodium, le carbure bout à 213°-217° n. cor. à la pression ordinaire.

Analyses :

I. — Subst. :	0,1655	CO ² :	0,5457	H ² O :	0,1476
II.	0,1694		0,5591		0,1528
I. — Trouvé :		C =	89,93	H =	9,97 0/0
II.			90,01		10,09 »
Calculé pour C ¹² H ¹⁶			90		10 »

Oxydation du carbure

Quelque soit la transposition envisagée, il faut trois atomes d'oxygène par molécule de carbure pour dédoubler celui-ci. Nous avons donc oxydé notre produit de déshydratation par la quantité d'anhydride chromique nécessaire pour fournir trois atomes d'oxygène.

Dans un ballon surmonté d'un petit réfrigérant, nous avons placé un mélange de 30 g. de carbure et de 30 g. d'acide acétique. Nous avons introduit, par petites portions, 38 g. d'anhydride chromique partiellement dissous dans 200 g. d'acide acétique. Le mélange s'est échauffé, aussi avons-nous refroidi de façon à ne pas dépasser 60°. Les dernières portions d'anhydride chromique ont été ajoutées à l'état solide. Pour terminer nous avons chauffé au bain-marie, jusqu'à ce que le contenu du ballon soit franchement vert.

L'oxydation étant terminée, nous avons distillé environ les dix premiers centimètres cubes de la solution acétique, pour extraire les cétones volatiles qui ont pu se former. Le distillat a été repris par l'éther et agité avec de la soude étendue pour neutraliser l'acide acétique. La liqueur éthérée nous a donné de la diéthylcétone bouillant à 104°. En traitant celle-ci par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude, nous avons obtenu sa semicarbazone fondant à 137° (et n'abaissant pas le point de fusion de la semicarbazone de la diéthylcétone synthétique lorsqu'on la mélange avec elle).

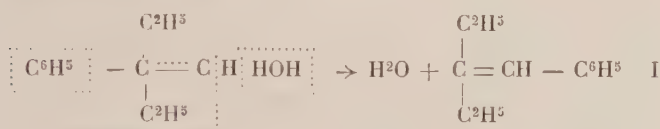
La partie non distillée a été étendue d'eau et épuisée à l'éther, la solution éthérée a été lavée au carbonate de sodium dilué. En traitant la solution alcaline par l'acide sulfurique, nous avons obtenu un abondant précipité cristallin. Les cristaux essorés ont été identifiés avec l'acide benzoïque, par leur solubilité dans l'eau chaude et leur point de fusion 121°.

La solution éthérée ainsi débarrassée d'acide benzoïque a

été évaporée et le résidu distillé sous pression réduite. Nous avons séparé plusieurs portions qui ont été traitées par le chlorhydrate de semicarbazide. L'une d'elle nous a donné une très petite quantité d'une semicarbazone impure fondant à 150°. Nous n'en possédions pas assez pour pouvoir la purifier. Cependant en mélangeant ce produit avec la semicarbazone de la propiophénone, nous avons relevé son point de fusion à 152°. Nous pensons donc être en présence d'une semicarbazone impure de la propiophénone.

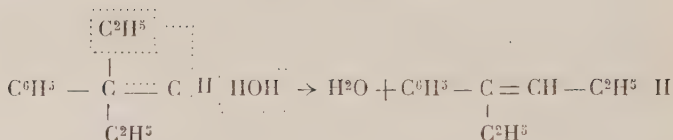
Conclusions. — La production, dans l'oxydation du carbure, de diéthylcétone et d'acide benzoïque en quantités prédominantes permet de conclure à la présence du phényl-1-éthyl-2-butène-1 (1).

Celui-ci a dû se former par migration du phényle d'après le mécanisme suivant



Cette équation représente la presque totalité de la réaction. Néanmoins l'existence probable d'un peu de propiophénone montre qu'une faible partie de l'alcool a dû se déshydrater avec migration du radical éthyle et formation de phényl-3-hexène-3.

(1) Ce carbure a déjà été préparé par Klages qui l'a obtenu en déshydratant le diéthylbenzylcarbinol $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} - \text{COH} = (\text{C}^2\text{H}^5)^2$ (*Berichte* 37, p. 1724). Ce chimiste donne par erreur comme point d'ébullition du carbure 204°-206°, sans indication de pression ni de correction de température, or, notre produit de déshydratation bout à 213°-217° n. cor. En raison de cette discordance nous avons fait la synthèse du phényl-1-éthyl-2-butène-1, en employant la méthode de Klages. Le carbure ainsi obtenu distille à 217° n. cor. à la pression ordinaire. Pour ne pas avoir de doute sur son identité, nous l'avons oxydé au moyen de l'anhydride chromique ; nous avons obtenu de l'acide benzoïque et de la diéthylcétone nous sommes donc bien en présence de phényl-1-éthyl-2-butène-1.



CHAPITRE II

Déshydratation du méthyl-2-phényl-2-butanol-1.

Nous avons déshydraté catalytiquement le méthyl-2-phényl-2-butanol-1, exactement de la même manière que l'éthyl-2-phényl-2-butanol-1.

En partant de 59 g. d'alcool nous avons obtenu, après rectification du liquide brut, d'abord 2 ou 3 cm³ de produits de tête, passant avant 88° sous 22 mm., puis de 88° à 97°, sous la même pression, une fraction de 37 g. constituée par du carbure. Le rendement a été de 72 o/o par rapport à la théorie. Après une nouvelle distillation sur du sodium, ce dernier carbure bout à 197°-201° n. cor. à la pression ordinaire. C'est un liquide fluide, d'odeur agréable, incolore mais jaunissant à la longue.

Analyse :

Subst. : 0,1719	CO ² : 0,5698	H ² O : 0,1468
Trouvé :	C = 90,40	H = 9,55 o/o
Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴ :	90,41	9,59 »

Oxydation de carbure.

L'oxydation de ce carbure a été conduite exactement de la même façon que celle du produit de déshydratation de l'éthyl-2-phényl-2-butanol-1. Après avoir distillé les premiers centimètres cubes de la solution acétique, nous les avons traités de la façon habituelle par le chlorhydrate de semicarbazide. Nous avons ainsi obtenu une quantité impor-

tante d'une semicarbazone fondant à 143° et dont le mélange avec la semicarbazone de la méthyléthylcétone fond également à cette température : c'est donc la semicarbazone de cette dernière cétone.

Les portions acides ont donné une grande quantité d'acide benzoïque, caractérisé par sa solubilité dans l'eau chaude et son point de fusion (121°). Le résidu de la solution éthérée a été distillé en séparant des fractions correspondant aux points d'ébullition de l'acétophénone et de la propiophénone. Ces fractions ont été traitées par le chlorhydrate de semicarbazide. Nous avons ainsi obtenu de petites quantités de semicarbazones souillées par un volume important de carbure resté inaltéré.

La première fraction nous a donné la semicarbazone de l'acétophénone caractérisée par son point de fusion (199° n. cor.). Cette semicarbazone mélangée avec la semicarbazone de cette dernière cétone fond également à cette même température.

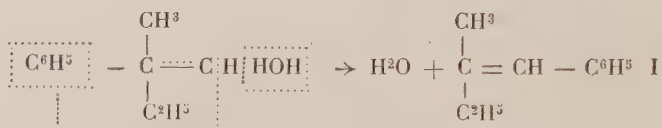
La deuxième fraction nous a fourni un mélange dont nous n'avons pu séparer les constituants, en raison de la faible quantité de matière dont nous disposions. Néanmoins ce produit fournit une semicarbazone fondant à 156° ; son mélange avec la semicarbazone de l'acétophénone fond à 158° . D'autre part, son analyse donne des chiffres intermédiaires entre ceux correspondant aux semicarbazones de l'acétophénone et de la propiophénone. Il semble donc probable que nous soyons en présence d'un mélange de ces deux semicarbazones.

Analyse :

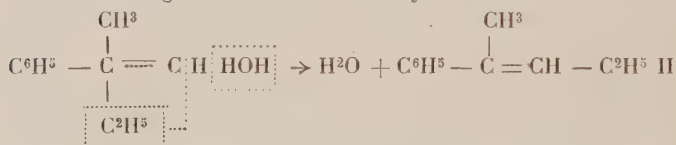
Subst. : 0,1571	CO ₂ : 0,3584	H ₂ O : 0,0960
Trouvé :	C = 62,22	H = 6,84 o/o
Calculé pour l'acétophénone :	61,02	6,22 »
Calculé pour la propiophénone :	62,83	6,81 »

Conclusions. — Les principaux produits de l'oxydation étant la méthyléthylcétone et l'acide benzoïque, le carbure de

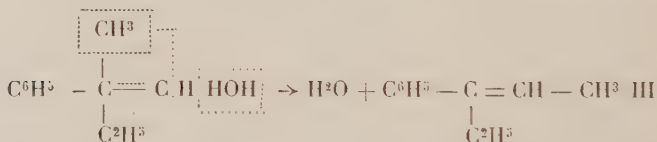
déshydratation du méthyl-2-phényl-2-butanol-1 est principalement constitué par du phényl-1-méthyl-2-butène-1. Celui-ci s'est formé par migration du radical phényle de la manière suivante :



La formation d'un peu d'acétophénone prouve l'existence d'une petite quantité de phényl-2-pentène-2. Ce carbure résulte de la migration du radical éthyle.



Enfin, l'existence *supposée* d'une petite quantité de propiophénone permet de considérer comme *probable* une migration du radical méthyle avec formation de phényl-3-pentène-2.



CHAPITRE III

Déshydratation du phényl-2-benzyl-2-butanol-1.

Nous avons, dans une première opération, déshydraté le phényl-2-benzyl-2-butanol-1 exactement de la même façon que ses homologues précédemment étudiés.

La déshydratation de 70 g. d'alcool nous a ainsi donné, à la distillation du liquide brut, d'abord quelques centimètres cubes de produits de tête, puis une deuxième portion de

40 g. passant de 150° à 188° sous 15 mm., et enfin une troisième portion de 8 g. passant à température plus élevée.

La deuxième portion, constituée par du carbure impur, a été rectifiée plusieurs fois et distillée finalement sur du sodium. Nous avons ainsi obtenu un produit passant de 299° à 304° n. cor. à la pression ordinaire.

Dans une deuxième opération, nous avons utilisé le dispositif décrit en premier lieu, mais avec cette différence, que nous avons effectué la réaction dans le vide.

La déshydratation de 61 g. d'alcool réalisée dans ces conditions, nous a donné 48 g. de produit distillant de 184° à 192° sous 22 mm. Le rendement a donc été beaucoup meilleur que dans l'opération précédente. Le corps ainsi obtenu a été rectifié et finalement distillé sur du sodium.

Ce carbure distille à 177° - 178° sous 15 mm., c'est un liquide d'odeur faible, incolore, mais jaunissant à la longue.

Analyse :

Subst. :	0,2199	CO ₂ :	0,7371	H ₂ O :	0,1623
Trouvé :		C =	91,42	H =	8,25 o/o
Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ :			91,89		8,11 »

Oxydation du carbure.

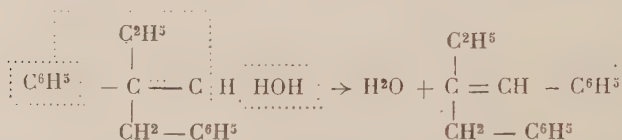
Nous avons oxydé ce carbure suivant le mode opératoire précédemment décrit.

Nous avons ainsi obtenu de l'acide benzoïque (PF = 121°) et de l'éthylbenzylcétone caractérisée par le point de fusion de sa semicarbazone (156°). Ce point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec la semicarbazone de l'éthylbenzylcétone préparée synthétiquement (¹).

(¹) Le point de fusion de la semicarbazone de l'éthylbenzylcétone est 156° et non 146° comme cela a été indiqué par erreur dans un mémoire de M. TIFFENEAU, *Ann. Ch. Phys.* [8]. 10, p. 369.

Conclusions. — La production d'éthylbenzylcétone et d'acide benzoïque, dans l'oxydation du carbure, prouve que celui-ci est le phényl-1-benzyl-2-butène-1 ⁽¹⁾.

Ce corps s'est formé par migration du radical phényle suivant le schéma suivant :



En résumé, la déshydratation des alcools étudiés fournit des carbures d'une constitution telle, que l'on peut dire que dans cette opération, l'édifice de la molécule primitive est modifié de telle sorte qu'il faut admettre une migration préférentielle du radical phényle suivant les schémas indiqués.

⁽¹⁾ Ce carbure a déjà été obtenu au moyen d'une autre méthode par MM SABATIER et MURAT, *G. R.*, t. CLVI, p. 1953.

QUATRIÈME PARTIE

RÉDUCTION DES NITRILES DE LA FORMULE



On sait que les nitriles alcools en α $RCH \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow CN \end{smallmatrix}$ ou $\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \searrow \\ \nearrow \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow CN \end{smallmatrix}$, perdent leur groupe nitrile à l'état de cyanure alcalin, lorsqu'on les saponifie par la soude ou la potasse. Ils donnent alors des aldéhydes ou des cétones.

Si la réaction précédente est pour ainsi dire générale, il n'en est pas de même de celle qui, à partir des nitriles simples, donne par réduction, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, des carbures et du cyanure de sodium.

On connaît cependant quelques nitriles réagissant ainsi. C'est en particulier le cas du diphénylacétonitrile qui est en grande partie réduit en diphénylméthane⁽¹⁾, du méthylecyanure de benzyle, $C^6H^5 - CH(CH^3)CN$ qui donne l'éthylbenzène⁽²⁾ et des produits de condensation du cyanure de benzyle avec des aldéhydes, tels que $C^6H^5 - C(CN) = CH - C^6H^5$ donnant par réduction des carbures tels que



Les nitriles de la formule $C^6H^5 - C(RR')CN$ que nous avons étudiés donnent aussi cette réaction qui s'effectue d'après le mécanisme simple suivant :



La réduction de ces nitriles fournit à côté des carbures, de petites quantités d'amines.

⁽¹⁾ Martin FREUND et Paul IMMERWAHR, *Berichte*, **23** (1890), p. 2845.

⁽²⁾ Martin FREUND et Eugène KÖNIG, *Berichte*, **26** (1893), p. 2874.

⁽³⁾ FREUND et IMMERWAHR, *Berichte*, **23** (1890), p. 2846. FREUND et REMSE, *Berichte*, **23** (1890), pp. 2859 et 2863.

Nos expériences ont porté sur des nitriles où R était C^2H^5 et R' : CH^3 , C^2H^5 ou $CH^2 - C^6H^5$.

Ces trois nitriles ont été transformés en carbures avec des rendements de 80 à 90 o/o par rapport à la théorie. Les rendements en amine n'ont au contraire jamais été supérieurs à 7 ou 8 o/o.

Nous étudierons en détail la réduction de l'éthylbenzylcyanure de benzyle. Ce nitrile se prête à cette étude mieux que ses homologues inférieurs. En effet le carbure qu'il donne par réduction n'est pas très entraînable par les vapeurs d'alcool éthylique. Les nitriles inférieurs donnent au contraire des carbures bouillant à températures peu élevées, très entraînaibles par les vapeurs d'alcool éthylique. On en perd par suite beaucoup en chassant ce solvant.

RÉDUCTION DU PHÉNYL-2-BENZYL-2-BUTANE NITRILE

diphényl-1-2-butane



Dans un grand ballon surmonté d'un grand réfrigérant à tube intérieur d'argent, on place 100 g. de sodium, et l'on verse rapidement sur celui-ci 90 g. de phényl-2-benzyl-2-butanenitrile dissous dans 150 g. d'alcool absolu. Cette opération est ensuite continuée comme les réductions d'amides précédemment décrites.

Après avoir détruit l'éthylate, on chasse dans le vide la majeure partie de l'alcool. On emploie pour cela une grande colonne afin d'éviter l'entraînement du carbure. On étend d'eau le résidu, épuise à l'éther et décante. La solution alcaline est mise de côté. On lave la liqueur éthérée à l'acide sulfurique dilué pour séparer l'amine. La phényl-2-benzyl-2-butanamine est ainsi obtenue avec un rendement de 8 o/o.

La solution éthérée donne, après distillation du solvant, un résidu de 72 g. Celui-ci est constitué par du carbure

mélangé d'un peu de nitrile non transformé. On purifie le carbure par entraînement à la vapeur d'eau (le nitrile n'est pas entraînable) et distillation sous pression réduite.

On obtient ainsi le diphenyl-1-2-butane. Ce corps est un liquide bouillant à 161° sous 19 mm., il a déjà été préparé par Klages au moyen d'une autre méthode (1).

Analyse :

Subst. :	0,1601	CO ² :	0,5340	H ² O :	0,1226
Trouvé :		C =	91,00	H =	8,6 o/o
Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁸ :			91,4		8,6

Nous avons trouvé de grandes quantités de cyanure dans les eaux mères alcalines, précédemment mises de côté. Ce corps a été caractérisé par le procédé habituel basé sur la formation de bleu de Prusse.

Nous avons également dosé, à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent, la quantité de cyanure de sodium se trouvant dans les eaux mères d'une opération : elle correspondait à la coupure de 85 o/o du nitrile mis en œuvre.

RÉDUCTION DE L'ÉTHYL-2-PHÉNYL-2-BUTANENITRILE

Phényl-3-pentane



La réduction, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, de l'éthyl-2-phényl-2-butane nitrile a presque totalement transformé celui-ci en carbure par rupture du groupe nitrile. Il ne s'est formé qu'une petite quantité d'amine. Le carbure obtenu est le phényl-3-pentane.

C'est un liquide incolore, mobile, à odeur de plante et distillant à 187°5 n. cor. à la pression ordinaire (187° sous 755 d'après Klages).

Analyse :

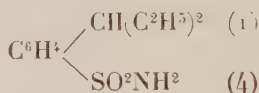
(1) KLAGES, *Berichte*, 37, p. 1454.

Subst. :	0,1865	CO ² :	0,6073	H ² O :	0,1811
Trouvé :		C =	88,81	H =	10,86 o/o
Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶ :			89,18		10,81 »

Différents chimistes ont déjà préparé le phényl-3-pentane par d'autres méthodes. En particulier Klages a fait la synthèse de ce carbure et en a préparé un dérivé cristallisé : la para-sulfamide (1).

Pour établir d'une façon plus certaine l'identité de notre carbure, nous avons préparé sa sulfamide en employant la méthode indiquée par Klages.

La parasulfamide obtenue :



fond à 90°, Klages indique 89°-90°.

RÉDUCTION DU MÉTHYL-2-PHÉNYL-2 BUTANENITRILE

Phényl-2-butane.



La réduction du méthyl-2 phényl-2-butanenitrile au moyen du sodium et de l'alcool absolu, nous a donné le phényl-2-butane. Il ne s'est formé dans cette réaction qu'une quantité infime d'amine (1 o/o).

Le phényl-2-butane est un liquide incolore, mobile, possédant une odeur de plante et bouillant à 173° n. cor. à la pression ordinaire.

Il a déjà été préparé par d'autres méthodes et on lui a assigné comme point d'ébullition 170°-172° ou 173°-174° sous 742 mm. (2).

(1) KLAGES, *Berichte*, 36, p. 3693.

(2) KLAGES, *Berichte*, 35, III, p. 3508.

Analyse :

Subst :	0,1460	CO ² :	0,4780	H ² O :	0,1383
Trouvé :		C =	89,3	H =	10,6 o/o
Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ :			89,6		10,4 »

CONCLUSIONS

Le présent travail peut être ainsi résumé :

PREMIÈRE PARTIE. — Nous avons préparé les dérivés disubstitués du cyanure de benzyle ayant pour formule générale :



où $R = C^2H^5$, $R' = CH^3$ et $CH^2 - C^6H^5$

Nous avons saponifié ces nitriles au moyen des acides ou des alcalis. Cette saponification nous a conduit à des amides et à des acides. Nous avons préparé des sels et des éthers-sels de ces acides.

DEUXIÈME PARTIE. — Nous avons réduit, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, les amides de formule :



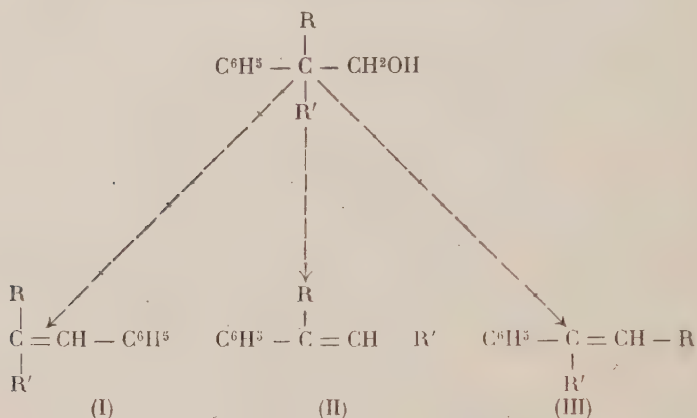
où $R = C^2H^5$, $R' = CH^3$, C^2H^5 et $CH^2 - C^6H^5$

Cette réduction nous a donné les alcools correspondants ainsi que de petites quantités d'amines.

Nous avons préparé un certain nombre de dérivés des alcools : benzoates, phényluréthanes et des amines : chlorhydrates, chloroplatinates, etc...

TROISIÈME PARTIE. — Nous avons étudié la déshydratation catalytique des trois alcools précédemment obtenus. Cette déshydratation a été effectuée en faisant passer les vapeurs d'alcool sur des agglomérés de terre d'infusoires chauffés au rouge naissant.

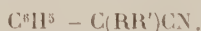
Ces alcools pouvaient se déshydrater des trois façons suivantes :



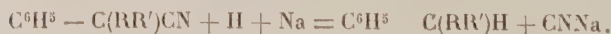
L'étude des produits d'oxydation chromique des carbures nous a montré que, dans les trois déshydratations, le carbure (I) s'était formé en quantité prédominante. Le phényle migre donc de préférence aux autres radicaux : méthyle, éthyle, benzyle.

Ces résultats généralisent ceux obtenus par M. Haller et Mme Ramart dans l'étude du méthyl-2-phényl-2-propanol-1. Ils ont en effet montré que la déshydratation de cet alcool, en présence de terre d'infusoires, se faisait surtout avec migration phénylique.

QUATRIÈME PARTIE — Nous avons étudié la réduction, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, des nitriles de formule générale :



Cette réduction produit une rupture de la molécule entre le groupe CN et le carbone quaternaire. Il y a ainsi formation d'un carbure et de cyanure de sodium.



Presque tout le nitrile employé subit cette transformation ; l'amine correspondante ne se forme qu'en petite quantité.

Au cours de ce travail nous avons obtenu une série de corps dont nous donnons la liste ; la plupart n'avaient jamais été préparés, quelques-uns l'ont été par des méthodes nouvelles.

1. Méthyl-2-phényl-2-butanenitrile.
2. Phényl-2 benzyl-2-butanénitrile.
3. Méthyl-2-phényl-2-butanoylamide.
4. Phényl-2-benzyl-2-butanoylamide.
5. Acide méthyl-2-phényl-2-butanoïque.
6. Sel de sodium de l'acide précédent.
7. Ether méthylique de l'acide précédent.
8. Ether éthylique de l'acide précédent.
9. Acide phényl-2-benzyl-2-butanoïque.
10. Sel de sodium de l'acide précédent.
11. Ether méthylique de l'acide précédent.
12. Ethyl-2-phényl-2-butanol-1.
13. Dérivé benzoylé de l'alcool précédent.
14. Phényluréthane de l'alcool précédent.
15. Méthyl-2-phényl-2-butanol-1.
16. Dérivé benzoylé de l'alcool précédent.
17. Phényluréthane de l'alcool précédent.
18. Phényl-2-benzyl-2-butanol-1.
19. Dérivé benzoylé de l'alcool précédent.
20. Phényluréthane de l'alcool précédent.
21. Semicarbazone du produit d'oxydation de l'alcool précédent.
22. Ethyl-2-phényl-2-butanamine-1.
23. Chlorhydrate de l'amine précédente.
24. Chloroplatinate de l'amine précédente.
25. Méthyl-2-phényl-2-butanamine-1.
26. Chlorhydrate de l'amine précédente.
27. Chloroplatinate de l'amine précédente.

- 28. Phényl-2-benzyl-2-butanamine-1.
- 29. Chlorhydrate de l'amine précédente.
- 30. Chloroplatinate de l'amine précédente.
- 31. Acétate de l'amine précédente.
- 32. Phényl-1-éthyl-2-butène-1.
- 33. Phényl-1-méthyl-2-butène-1.
- 34. Phényl-1-benzyl-2-butène-1.
- 35. Diphényl-1-2-butane.
- 36. Phényl-3-pentane.
- 37. Phényl-2-butane.

Les composés 32, 33, 34, sont des carbures accompagnés de petites quantités d'isomères.

Les corps 32, 34, 35, 36, 37, ont déjà été obtenus par d'autres méthodes.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les Colloïdes.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 janvier 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

